


DETERGENT FOR PREPARING SEMICONDUCTOR ELEMENT AND PREPARATION OF SEMICONDUCTOR ELEMENT USING SAME

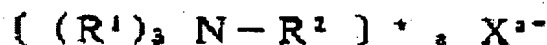
Patent number: JP11323394
 Publication date: 1999-11-26
 Inventor: GOTO HIDETO; MATSUI TAKESHI; NIBUYA TAKAYUKI; AOYAMA TETSUO; MARUYAMA TAKEHITO; KARITA TETSUYA; ABE KOJIRO; ISHIHARA FUKUSABURO; SOTOAKA RYUJI
 Applicant: TEXAS INSTRUMENTS JAPAN;; MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO
 Classification:
 - international: C11D7/32; C11D7/10; C11D7/50; C11D7/60; H01L21/3065; H01L21/304; H01L21/3213
 - european: C11D3/02H; C11D3/20B1; C11D3/20E3; C11D3/33; C11D11/00B2D8; H01L21/311B2B; H01L21/311C2; H01L21/3213C4D
 Application number: JP19980132228 19980514
 Priority number(s): JP19980132228 19980514

Also published as:

 US6265309 (B1)

Abstract of JP11323394

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a detergent capable of effectively removing deposited polymers formed on dry-etching of a via hole and metal wiring formed on a semiconductor substrate in a process for the production of semiconductor elements, which comprises an aqueous solution containing a fluorine-containing compound, a borate salt and a water-soluble organic solvent. **SOLUTION:** For example, there are employed ammonium fluoride as a fluorine-containing compound (A), ammonium pentaborate as a borate salt (B) and dimethyl formamide as a water-soluble organic solvent (C). Usually the titled detergent comprises 0.1-15 wt.% of the component A, 0.1-15 wt.% of the component B and 5-80 wt.% of the component C. Further is added a quaternary ammonium salt of formula I or an ammonium salt and/or an amine salt of an organic carboxylic acid of formula II. In the formulae, R<1> is 1-4C alkyl; R<2> is 1-4C alkyl or hydroxyalkyl; X<a> is an inorganic or organic anion; Z is H or 1-18C hydrocarbon; R<3> is 1-4C alkyl or 2-4C hydroxyalkyl; n is 0-3; and m is 1-4.



I



II

 Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-323394

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 1 1 D 7/32

C 1 1 D 7/32

7/10

7/10

7/50

7/50

7/60

7/60

H 0 1 L 21/3065

H 0 1 L 21/304

6 4 7 A

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-132228

(22) 出願日

平成10年(1998) 5月14日

(71) 出願人 390020248

日本テキサス・インスツルメンツ株式会社
東京都新宿区西新宿6丁目24番1号 西新
宿三井ビル

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 後藤 日出人

茨城県稲敷郡美浦村木原2350 日本テキサ
ス・インスツルメンツ株式会社超L S I 技
術開発センター内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

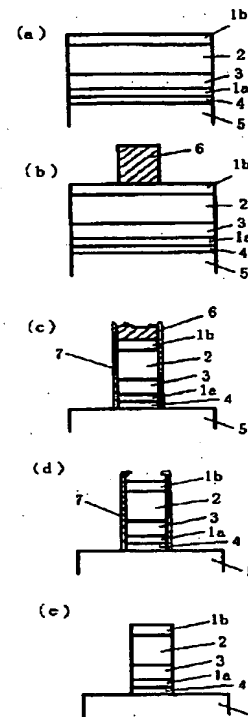
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体素子製造用洗浄剤及びそれを用いた半導体素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ヴィアホール及び金属配線をドライエッチングで形成加工する際に、ヴィアホール内部及び周辺、金属配線の側壁などに付着した堆積ポリマーを、それぞれの指定寸法を損なうことなく、効果的に除去する半導体素子製造用洗浄剤、及びそれを用いた半導体素子の製造方法を提供すること。

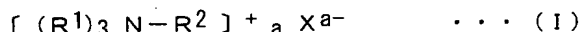
【解決手段】 (A) 含フッ素化合物、(B) ホウ酸塩、(C) 水溶性有機溶剤、及び場合により (D) 特定の第四級アンモニウム塩又は (D') 特定の有機カルボン酸アンモニウム塩や有機カルボン酸アミン塩を含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄剤、並びにドライエッチング加工により形成されたヴィアホール又は金属配線を上記洗浄剤で洗浄処理し、ヴィアホールの内部やヴィアホール、金属配線の周辺に付着した堆積ポリマーを除去する半導体素子の製造方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 含フッ素化合物、(B) ホウ酸塩及び(C) 水溶性有機溶剤を含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄剤。

【請求項2】 (A) 含フッ素化合物、(B) ホウ酸塩、(C) 水溶性有機溶剤及び(D) 一般式(I)



(式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基を示し、3つ



(式中、Zは水素原子又は1～4価の炭素数1～18の炭化水素基を示し、 R^3 は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～4のヒドロキシアシル基を示し、nは0～3の整数を示し、mは1～4の整数を示す。なお R^3 が複数ある場合、複数の各 R^3 はたがいにより異なってもよい。)で表される有機カルボン酸アンモニウム塩及び/又は有機カルボン酸アミン塩を含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄剤。

【請求項4】 さらに、(E) 界面活性剤を含有する請求項1、2又は3記載の半導体素子製造用洗浄剤。

【請求項5】 半導体基板上に絶縁膜を形成し、前記絶縁膜を所定のパターンにドライエッチングにより形成した後、請求項1～4のいずれかに記載の洗浄剤で洗浄処理することを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項6】 半導体基板上に所定のパターンに金属または半導体からなる配線膜を形成し、更に絶縁膜を堆積形成し、前記絶縁膜にビアホールをドライエッチングにより形成した後、請求項1～4のいずれかに記載の洗浄剤で洗浄処理することを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項7】 半導体基板上に所定のパターンに金属または半導体からなる配線膜をドライエッチングにより形成した後、請求項1～4のいずれかに記載の洗浄剤で洗浄処理することを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項8】 前記絶縁膜は、熱酸化による酸化ケイ素膜である絶縁膜構造、CVD法により形成される酸化ケイ素膜の一層以上を持つ絶縁膜構造、CVD法により形成される酸化ケイ素膜上にスピノングラス(SOG)膜を積層し、更に前記酸化ケイ素膜を一層以上持つ積層絶縁膜、またはCVD法により形成される酸化ケイ素膜上にスピノングラス(SOG)膜を積層し、更に前記酸化ケイ素膜を一層以上積層した後、窒化シリコン膜を積層した積層絶縁膜構造のいずれかの一つからなる前記請求項5又は6記載の半導体素子の製造方法。

【請求項9】 前記金属または半導体からなる配線膜は、それぞれタングテン、タングステン合金、チタン、チタン合金、窒化チタン、アルミニウム、アルミニウム合金のうちいずれか一つ以上、または、リンまたはボロンのドーパ量が $10^{20} \sim 10^{22} \text{atm/cm}^3$ である単結晶シリコンまたは多結晶シリコンの中いずれか一つ以上からなる前記請求項6又は7記載の半導体素子の製造方法。

の R^1 はたがいにより同一でも異なってもよく、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基又はヒドロキシアシル基を示す。 X^{a-} は無機又は有機の陰イオンを示し、aは該陰イオンの価数を示す。)で表される第四級アンモニウム塩を含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄剤。

【請求項3】 (A) 含フッ素化合物、(B) ホウ酸塩、(C) 水溶性有機溶剤及び(D') 一般式(II)



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子製造用洗浄剤及びそれを用いた半導体素子の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、半導体素子製造工程において、半導体基板上に設けられるビアホール(下層金属配線層と上層金属配線層を接続するために絶縁膜(層間絶縁膜ともいう)に設けられる貫通孔)及び金属配線を、ドライエッチングで形成加工する際に、ビアホール内部及び周辺、あるいは金属配線の側壁などに生成付着する堆積ポリマーを、それぞれの指定寸法を損なうことなく効果的に除去するための洗浄剤、及びこの洗浄剤を用いて、上記堆積ポリマーを除去し、高品質の半導体素子を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体素子、例えば超大規模集積回路(ULSI)にあつては、回路の形成のために要求される加工寸法が、 $0.5 \mu\text{m}$ もしくはそれ以下という極めて微細で厳しい値になっている。このような厳しい加工寸法が要求されている中であつて、ドライエッチング技術の導入は不可欠である。ところが、このドライエッチングにおいては、エッチングの進行に伴い、エッチングに用いるガスの成分をはじめ、レジストを含む被パターンニング層の構成成分等が含まれる堆積ポリマーが、形成加工された領域に堆積することが知られている。このような堆積ポリマーが、特にビアホール内部及びその周辺部に残存すると、ビアホールを介して下層金属配線層と上層金属配線層を接続する際、接触抵抗の増大を招いたり、その密着性が不良になるなど、半導体素子の信頼性に多大な悪影響を及ぼすおそれがある。したがって、この堆積ポリマーは充分に除去する必要がある。

【0003】上記堆積ポリマーを除去する方法としては、従来、フッ化水素酸やフッ化水素酸とフッ化アンモニウムを含有する処理剤などを用いて洗浄することにより達成できることが知られていた。しかしながら、この方法では、例えば下層金属配線素材として、シリコン、タングステン、タングステン・チタン合金、窒化チタン等のように、フッ素化合物に対して比較的耐食性のある配線素材を使用した場合是有効であるが、アルミニウムやアルミニウムに銅成分を含有する金属配線素材などのように、フッ素化合物に対して比較的耐食性のない素材

を使用した場合、それら金属配線素材を著しく腐食、溶解することとなり、ビアホールを介して下層金属配線層と上層金属配線層を接続する際接続不可能となり、電氣的信頼性が全く得られないこととなる。

【0004】さらに、フッ化水素酸やフッ化水素酸とフッ化アンモニウムを含有する処理剤を用いた場合、ビアホールを形成する絶縁膜を腐食し、設定されたホールサイズの拡張を招いてしまうおそれがある。特に近年平坦化もしくは低誘電率化を目的として汎用されつつある絶縁膜の一種であるSOG（スピノングラス）膜（有機性素材・無機性素材のいずれか、あるいはその両方）は、フッ素化合物と著しく反応し腐食されることが知られている。また、アルカノールアミン類を主剤としたレジスト剥離剤（特開昭64-88548号公報、特開平6-222573号公報など）やアルカノールアミン類を主剤とし還元剤を助剤とするレジスト剥離剤（特開平4-289866号公報、特開平6-266119号公報など）などを用いて堆積ポリマーを除去する方法もあるが、これら従来のレジスト剥離剤は加熱しなければならない場合が多く、その際レジスト剥離剤により、金属配線素材や絶縁膜が腐食されるなどの問題も発生している。

【0005】以上のことから、ビアホール内部にSOG膜やアルミニウム及びアルミニウム中に銅成分を含有する金属配線素材が露呈し、その内部及び周辺に体積ポリマーが生成付着している場合において、有効な洗浄方法がこれまで見出されていないのが実状であった。一方、アルミニウム及びアルミニウムに銅成分を含有する金属配線素材をドライエッチングで形成加工する際にも、堆積ポリマーが、配線層側壁部に生成付着する。このようにして付着した堆積ポリマーも、ビアホール同様、除去が困難である上、ポリマー中に取り込まれた塩素ラジカルやイオンが、エッチング処理終了後、大気中に放置されることにより吸湿した水分と反応して酸を生成するため、金属配線素材が腐食され、その結果、断線や断線にともなう短絡など、多大の悪影響を及ぼすこととなる。

【0006】このような金属配線素材の腐食を防止する方法として、例えばドライエッチング終了後に超純水による洗浄処理を行うことにより、該ラジカルやイオンを洗い流す方法が知られている。しかしながら、この方法においては、側壁部に付着した堆積ポリマーを除去できない上、堆積ポリマー中に残存するラジカルやイオンを完全に除去することが極めて困難であって、金属配線素材に腐食が発生する危険性は常に存在する。さらに、チタンやタングステン層をドライエッチングした際に生成する堆積ポリマーについても、その除去は困難であり、フッ化水素酸やフッ化水素酸とフッ化アンモニウムを含有する処理剤を用いて洗浄処理を行えば、堆積ポリマーの除去は可能ではあるが、この場合、タングステン、チ

タン、もしくはそれらの合金、チタン・タングステン合金、窒化チタン等は、フッ素化合物に対して比較的耐食性が良好であるものの、完全ではないため、例えば金属配線層の部分腐食等により、パターン剥離などが生じ、電氣的信頼性が損なわれるおそれがある。またこの堆積ポリマーを放置しておく、次工程で堆積させた膜の圧力などにより、隣接する配線が堆積ポリマーにより接触し、短絡や配線異常の原因となる。

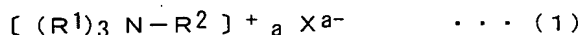
【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術における問題点を解消し、ビアホールなどのホールパターンの拡張を防止して設定通りの寸法に維持しつつ、その周辺に生成付着した堆積ポリマーを除去しう上、金属配線を加工形成した際に、その側壁部に生成付着した堆積ポリマーも充分に除去でき、しかも各種酸化ケイ素膜、SOG膜、窒化ケイ素膜、あるいはケイ素及び各種金属配線素材に対する腐食防止性に優れた半導体素子製造用洗浄剤、及びこの洗浄剤を用いて、前記加工領域を洗浄処理する半導体素子の製造方法を提供することを目的とするものである。

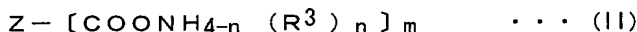
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、洗浄剤として、含フッ素化合物と、ホウ酸塩と水溶性有機溶剤とを含有する水溶液を用いることにより、さらには含フッ素化合物と、ホウ酸塩、水溶性有機溶剤と特定の第四級アンモニウム塩又は特定の有機カルボン酸のアンモニウム塩やアミン塩を含有する水溶液を用いることにより、ドライエッチング処理の際に生じる堆積ポリマーを、各種酸化ケイ素膜、SOG膜、窒化ケイ素膜、あるいはケイ素及び各種金属配線素材を腐食することなく、容易に除去しうることを見出した。そして、特に従来、除去が困難であったビアホール内部及びその周辺に生成付着した堆積ポリマーを、指定のビアホール寸法に維持しつつ、容易に除去しうることから、また金属配線を加工形成した後、その側壁部に生成付着した堆積ポリマーを容易に除去しうることから、ビアホール形成工程においては、ビアホール近傍の汚染がなくなり清浄化されるので、金属配線層の接続が充分に達成されること、一方、金属配線形成工程においては、金属配線層側壁部の堆積ポリマーが除去されるので、腐食のない配線が形成され、高品質の信頼度の高い半導体素子が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0009】すなわち、本発明は、(1) (A) 含フッ素化合物、(B) ホウ酸塩及び (C) 水溶性有機溶剤を含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄剤（以下、洗浄剤Iと称する。）、(2) (A) 含フッ素化合物、(B) ホウ酸塩、(C) 水溶性有機溶剤及び (D) 一般式 (I)



(式中、 R^1 は炭素数 1~4 のアルキル基を示し、3 つの R^1 はたがいに同一でも異なってもよく、 R^2 は炭素数 1~4 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示す。 X^{a-} は無機又は有機の陰イオンを示し、 a は該陰



(式中、 Z は水素原子又は 1~4 価の炭素数 1~18 の炭化水素を基を示し、 R^3 は炭素数 1~4 のアルキル基又炭素数 2~4 のヒドロキシアルキル基を示し、 n は 0~3 の整数を示し、 m は 1~4 の整数を示す。なお R^3 が複数ある場合、複数の各 R^3 はたがいに同一でも異なってもよい。) で表される有機カルボン酸アンモニウム塩及び/又は有機カルボン酸アミン塩を含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄剤 (以下、洗浄剤 I と称する。)

【0010】(4) 半導体基板上に絶縁膜を形成し、前記絶縁膜を所定のパターンにドライエッチングにより形成した後、上記 (1)、(2)、(3) のいずれかに記載の洗浄剤で洗浄処理することを特徴とする半導体素子の製造方法。(5) 半導体基板上に所定のパターンに金属または半導体からなる配線膜を形成し、更に絶縁膜を堆積形成し、前記絶縁膜にビアホールをドライエッチングにより形成した後、上記 (1)、(2)、(3) のいずれかに記載の洗浄剤で洗浄処理することを特徴とする半導体素子の製造方法、及び (6) 半導体基板上に所定のパターンに金属または半導体からなる配線膜をドライエッチングにより形成した後、上記 (1)、(2)、(3) のいずれかに記載の洗浄剤で洗浄処理することを特徴とする半導体素子の製造方法、を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の洗浄剤 (I)、(II) 及び (III) においては、それぞれ (A) 成分として、含フッ素化合物が用いられる。この含フッ素化合物としては、例えばフッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウム、酸性フッ化アンモニウム、メチルアミンフッ化水素塩、エチルアミンフッ化水素塩、プロピルアミンフッ化水素塩、フッ化テトラメチルアンモニウムなどが挙げられる。この (A) 成分の含フッ素化合物は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その含有量は特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常は 0.1~15 重量% の範囲である。この量が 0.1 重量% 未満では堆積ポリマーの除去速度が遅くて好ましくなく、また、15 重量% を超えると配線材料が腐食されやすくなる傾向が見られる。堆積ポリマーの除去速度及び配線材料の腐食抑制のバランスなどの面から、この含フッ素化合物の好ましい含有量は 0.5~10 重量% の範囲である。

【0012】本発明の洗浄剤 (I)、(II) 及び (III) においては、それぞれ (B) 成分としてホウ酸塩が用い

イオンの価数を示す。) で表される第四級アンモニウム塩を含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄剤 (以下、洗浄剤 II と称する。)、(3) (A) 含フッ素化合物、(B) ホウ酸塩、(C) 水溶性有機溶剤及び (D') 一般式 (II)

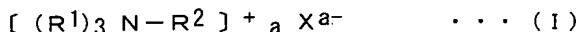
られる。このホウ酸塩としては、例えばメタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等のホウ酸アンモニウム類、さらにはホウ酸モノメチルアンモニウム、ホウ酸モノエチルアンモニウム、ホウ酸ジメチルアンモニウム、ホウ酸ジエチルアンモニウム、ホウ酸トリメチルアンモニウム、ホウ酸トリエチルアンモニウム、ホウ酸テトラメチルアンモニウム、ホウ酸テトラエチルアンモニウム等が挙げられる。この (B) 成分のホウ酸塩は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その含有量は特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常は 0.1~15 重量% の範囲である。この量が 0.1 重量% 未満では SOG 膜の腐食抑制効果が十分に発揮されないおそれがあり、また 15 重量% を超えると堆積ポリマーの除去速度が遅くなる傾向がみられる。SOG 膜の腐食抑制効果及び堆積ポリマーの除去速度のバランスなどの面から、このホウ酸塩の好ましい含有量は 0.1~10 重量% の範囲である。

【0013】本発明の洗浄剤 (I)、(II) 及び (III) においては、それぞれ (C) 成分として水溶性有機溶剤が用いられる。この水溶性有機溶剤としては、例えばホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類、γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル及びジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、さらにはジメチルスルホキシド、スルホランなどの硫黄化合物類などが挙げられる。この

(C) 成分の水溶性有機溶剤は単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。また、その含有量は特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常は 5~80 重量% の範囲である。この量が 5 重量% 未満では配線材料が腐食されやすく、かつ洗浄剤の粘度が高くなって、作業性が悪くなるおそれがある。また、80 重量% を超えると堆積ポリマーの除去速度が遅くなる傾向が見られる。配線材料の腐食抑制、粘度、堆積ポリマーの除去速度などの面から、この有機溶剤の好ましい含有量は 10~70 重量% の範囲である。

【0014】本発明の洗浄剤 (II) においては、前記 (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分と共に、(D)

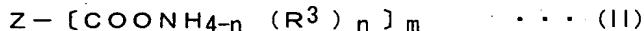
成分として、一般式 (I)



で表される第四級アンモニウム塩が用いられる。

【0015】この一般式 (I) において、 R^1 は炭素数 1~4 のアルキル基を示し、このアルキル基は直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。このようなアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基及び *tert*-ブチル基が挙げられる。また、3つの R^1 はたがいに同一でもよく、異なってもよい。一方、 R^2 は炭素数 1~4 のアルキル基又はヒドロキシアシル基を示し、これらは直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。このようなアルキル基の例としては、上記 R^1 として例示したものと同一ものを挙げる事ができる。また、ヒドロキシアシル基の例としては、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシブチル基などが挙げられる。さらに、 X^{a-} は無機または有機陰イオンを示し、 a はこの陰イオンの価数を示す。無機陰イオンの例としては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、リン酸イオンなどが挙げられ、有機陰イオンの例としては、ギ酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、酪酸イオン、シュウ酸イオン、マロン酸イオン、マイレン酸イオン、フマル酸イオン、シトラコン酸イオン、安息香酸イオン、トルイル酸イオン、フタル酸イオン、アクリル酸イオン、メチル硫酸イオンなどが挙げられる。

【0016】上記一般式 (I) で表される第四級アンモニウム塩としては、例えばテトラメチルアンモニウム炭酸水素塩、テトラメチルアンモニウム炭酸塩、テトラメチルアンモニウムギ酸塩、テトラメチルアンモニウム酢酸塩、テトラメチルアンモニウムプロピオン酸塩、テトラメチルアンモニウムリン酸塩、テトラメチルアンモニウム硫酸塩、テトラメチルアンモニウムシュウ酸塩、テ



で表される有機カルボン酸アンモニウム塩及び／又は有機カルボン酸アミン塩が用いられる。

【0018】この一般式 (II) において、 Z は水素原子又は 1~4 価の炭素数 1~18 の炭化水素基、例えば飽和又は不飽和の脂肪族基、飽和又は不飽和の脂環式基及び芳香族基を示す。上記飽和又は不飽和の脂肪族基の例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘプタン酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アクリル酸、オレイン酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸などのカルボン酸類からカルボキシル基を除いた残基が挙げられる。また、上記飽和又不飽和の脂環式基の例としては、シクロヘキサンモノカルボン酸；シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸；シクロ

トラメチルアンモニウムマロン酸塩、テトラメチルアンモニウムマレイン酸塩、テトラメチルアンモニウムフマル酸塩、テトラメチルアンモニウムシトラコン酸塩、テトラメチルアンモニウム安息香酸塩、テトラメチルアンモニウムトルイル酸塩、テトラメチルアンモニウムフタル酸塩、テトラメチルアンモニウムアクリル酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム炭酸水素塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム炭酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムギ酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム酢酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム安息香酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムフタル酸塩、テトラエチルアンモニウム炭酸水素塩、テトラエチルアンモニウム炭酸塩、テトラエチルアンモニウムギ酸塩、テトラエチルアンモニウム酢酸塩、テトラプロピルアンモニウムギ酸塩、テトラプロピルメチルアンモニウム酢酸塩、テトラブチルアンモニウムギ酸塩、テトラブチルアンモニウム酢酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムリン酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム硫酸塩などが挙げられる。

【0017】この (D) 成分の第四級アンモニウム塩は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その含有量は特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常は 1~30 重量%の範囲である。この量が 1 重量%未満では配線材料が腐食されやすく、また、30 重量%を越えると堆積ポリマーの除去速度が遅くなる傾向が見られる。配線材料の腐食抑制及び堆積ポリマーの除去速度のバランスなどの面から、この第四級アンモニウム塩の好ましい含有量は 2~20 重量%の範囲である。一方、本発明の洗浄剤 (III) においては、前記 (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分と共に、(D') 成分として、一般式 (II)

ヘキサン-1, 2-ジカルボン酸；テトラヒドロ安息香酸塩；テトラヒドロフタル酸；1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸などのカルボン酸類からカルボキシル基を除いた残基が挙げられる。さらに、上記芳香族基の例としては、安息香酸、トルイル酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、フェニル酢酸、フェニルプロピオン酸などのカルボン酸類のカルボキシル基を除いた残基が挙げられる。 R^3 は炭素数 1~4 のアルキル基又は炭素数 2~4 のヒドロキシアシル基を示し、これらのアルキル基は直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。このようなアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基及び *tert*-ブチル基が挙げられ、また、ヒドロキシアシル基の例としては、2-ヒドロキ

シエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基などが挙げられる。また n は 0 ~ 3 の整数、 m は 1 ~ 4 の整数を示し、上記 R^3 が複数ある場合、複数の R^3 はたがいに同一でも異なってもよい。

【0019】このような一般式 (II) で表される有機カルボン酸アンモニウム塩としては、例えばギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、プロピオン酸アンモニウム、酪酸アンモニウム、吉草酸アンモニウム、ヘプタン酸アンモニウム、ラウリル酸アンモニウム、パルミチン酸アンモニウム、ステアリン酸アンモニウム、アクリル酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、マロン酸アンモニウム、マレイン酸アンモニウム、フマル酸アンモニウム、シトラコン酸アンモニウム、コハク酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、アゼライン酸アンモニウム、セバシン酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、トリル酸アンモニウム、フタル酸アンモニウム、トリメリット酸アンモニウム、ピロメリット酸アンモニウムなどが挙げられる。一方、該一般式 (II) で表される有機カルボン酸アミン塩としては、例えばギ酸モノメチルアミン、ギ酸ジメチルアミン、ギ酸トリメチルアミン、酢酸モノメチルアミン、酢酸ジメチルアミン、酢酸トリメチルアミン、安息香酸モノメチルアミン、安息香酸ジメチルアミン、安息香酸トリメチルアミン、安息香酸モノエチルアミン、安息香酸ジエチルアミン、安息香酸トリエチルアミン、ギ酸エタノールアミン、酢酸エタノールアミン、プロピオン酸エタノールアミン、安息香酸エタノールアミンなどが挙げられる。この (D') 成分の有機カルボン酸アンモニウム塩や有機カルボン酸アミン塩は単独で用いてもよく、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。また、その含有量は特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常は 1 ~ 30 重量%の範囲である。この量が 1 重量%未満では配線材料が腐食されやすく、また 30 重量%を超えると堆積ポリマーの除去速度が遅くなる傾向が見られる。配線材料の腐食抑制及び堆積ポリマーの除去速度のバランスなどの面から、この有機カルボン酸アンモニウム塩や有機カルボン酸アミン塩の好ましい含有量は 2 ~ 20 重量%の範囲である。また、本発明の洗浄剤においては、所望により、上記 (D) 成分と (D') 成分を組み合わせ用いることができる。この場合、(D) 成分と (D') 成分との合計含有量が、上記理由から 1 ~ 30 重量%、好ましくは 2 ~ 20 重量%の範囲になるように用いるのが有利である。

【0020】さらに、本発明の洗浄剤 (I)、(II) 及び (III) においては、堆積ポリマーの除去速度を向上させる目的で、所望により、それぞれ (E) 成分として、界面活性剤を含有させることができる。この界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシ

エチレンアルキル硫酸エステル塩、アルキルアリール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルなどの陰イオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩、アミノオキシドなどの陽イオン性界面活性剤、アルキルベタイン、置換イミダゾリニウムベタインなどの両性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレン誘導体、ポリオキシエチレンアリールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アセチレンアルコール、アルキルポリオキシエチレンリン酸エステル、アリールポリオキシエチレンリン酸エステル、脂肪酸アルカノールアミドなどの非イオン性界面活性剤、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキル第四級アンモニウム塩、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステルなどのフッ素系界面活性剤、アルキレンオキシド鎖含有オルト珪酸アルキルエステル、アルキレンオキシド鎖含有ポリ珪酸アルキルエステルなどのシリコン系界面活性剤などが挙げられる。

【0021】本発明の洗浄剤 (I)、(II) 及び (III) においては、この界面活性剤は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その含有量は特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常は 0.001 ~ 1 重量%の範囲である。この含有量が 0.001 重量%未満では堆積ポリマーの除去速度の向上効果が十分に発揮されないおそれがあり、また 1 重量%を超えるとその量の割には堆積ポリマーの除去速度の向上効果があまり認められず、むしろ経済的に不利となる。堆積ポリマーの除去速度の向上効果及び経済性などの面から、この界面活性剤の好ましい含有量は 0.01 ~ 0.5 重量%の範囲である。このようにして得られた本発明の半導体素子製造用洗浄剤は、半導体素子製造工程において、ヴィアホールなどのホールパターンの拡張を防止して設定通りの寸法に維持しつつ、その周辺に生成付着した堆積ポリマーを除去しうる上、金属配線を加工形成した際に、側壁部に生成付着した堆積ポリマーも十分に除去でき、しかも各種酸化ケイ素、SOG膜、窒化ケイ素膜、あるいはケイ素及び各種金属配線素材に対する腐食防止性に優れるものである。

【0022】次に、本発明の半導体素子の製造方法について説明する。本発明の半導体素子の製造方法は、二つの態様があり、第 1 の態様は、半導体基板上に下層金属配線層を設け、配線加工したのち、その上に酸化ケイ素膜、SOG膜及び窒化ケイ素膜の中から選ばれた少なく

とも一種を含む単層絶縁膜又は積層絶縁膜を形成し、次いでヴィアホールを形成したのち、この半導体基板を、前記洗浄剤で洗浄処理する方法である。一方、第2の態様は、半導体素子の製造において、金属配線を形成させるに際し、金属配線層を設け、配線加工して金属配線を形成したのち、この半導体基板を前記洗浄剤で洗浄処理する方法である。

【0023】第1の態様においては、まず半導体基板上に下層金属配線層を設ける。この際、半導体基板としては、従来半導体素子の製造において慣用されているもの、例えば半導体基板として、シリコンウエハーに酸化ケイ素膜などの絶縁膜を形成した上に下層金属配線層を形成して使用される。このとき絶縁膜下には能動素子や受動素子などが形成されている場合もある。また、下層金属配線層の形成は、例えばタングステンやチタン、もしくはそれらの合金、窒化チタン、又はアルミニウム及びアルミニウムに銅成分を含有する合金などからなる金属配線素材を用い、用途に応じて単層あるいは積層状の金属膜を形成することにより、行われる。この金属膜は例えば真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法（化学的気相蒸着法）などによって形成することができる。

【0024】次いで、この下層金属配線層を、後述する公知的手段によって配線加工したのち、その上に、CVD法による酸化ケイ素膜（BPSGもしくはノンドープCVD酸化ケイ素膜からなる単層膜、あるいは1種以上のCVD酸化ケイ素膜を含む積層膜）からなる絶縁膜、あるいはCVD酸化ケイ素膜と平坦化に用いるSOG（無機性素材又は有機性素材のいずれか、あるいはその両方）膜双方を少なくとも含む積層絶縁膜、あるいはCVD酸化ケイ素膜とSOG膜と窒化ケイ素膜のいずれかを少なくとも含む積層絶縁膜を形成する。次に、この単層絶縁膜又は積層絶縁膜にヴィアホールを形成したのち、このウエハーを該洗浄剤で洗浄処理するが、その具体的な態様については後で説明する。一方、第2の態様においては、例えばタングステンやチタン、もしくはそれらの合金、窒化チタン、又はアルミニウム及びアルミニウムと銅成分を含む合金などから成る金属配線素材を用い、用途に応じて単層あるいは積層状の金属膜を、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法などによって形成して、金属配線層を設け、後述する公知的手段により、配線加工して金属配線を形成したのち、このウエハーを該洗浄剤で洗浄処理する。次に、第1の態様におけるヴィアホールの形成及び第2の態様における金属配線の形成、さらに、これらに続く洗浄処理などについて、具体的に説明する。

【0025】まず、第1の態様における単層絶縁膜又は積層絶縁膜上に、あるいは第2の態様における金属配線層上に、所望のレジストパターンを形成させる。このレジストパターンの形成方法としては様々な方法があり、状況に応じて適宜選ばれる。例えば、ネガ型又はポジ型

フォトリソの溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥してレジスト層を形成させ、次いで、紫外線や遠紫外線などの活性光線を所定のマスクを介して、縮小投影露光装置などにより照射するか、マスクを介してエキシマレーザー光やX線を照射するか、あるいは電子線を走査しながら照射したのち、適当な現像液を用いて現像処理することにより、レジストパターンを形成することができる。次に、このようにして形成されたレジストパターンをマスクとしてドライエッチング処理する。このドライエッチング法には様々な方法があるが、代表的なものとしてはプラズマエッチング法が挙げられる。このプラズマエッチング法においては、エッチングガスとして、四フッ化メタンなどのフッ素系ガスが通常用いられるが、エッチングガスの種類やエッチング条件は、エッチングすべき対象物の種類に応じて適宜選ばれる。このドライエッチング処理により、前記第1の態様においてはヴィアホールが形成され、一方、第2の態様においては金属配線が形成される。

【0026】このドライエッチング処理においては、エッチングガス、レジスト及び被加工層などに起因する堆積ポリマーがヴィアホール内部およびその周辺、あるいは金属配線を形成した後にその側壁部などに生成付着する。次いで、レジストパターンを除去するが、本発明においては、このレジストパターンの除去方法として、酸素プラズマによる灰化方法が好ましく用いられる。この酸素プラズマによる灰化方法は、上記ドライエッチング処理にプラズマエッチング法を採用する場合、同一装置を用い、ガスの種類を変えるだけで、ドライエッチング処理と灰化処理の両方を実施できるので、経済的に有利である。またこの酸素プラズマによる灰化処理において、酸素ガスにフッ素系ガスを5～20容量%程度の割合で添加すると、次工程の洗浄処理における堆積ポリマーの除去が極めて容易となる。このフッ素系ガスとしては、例えばCF₄、CHF₃、SF₆、NF₃、C₂F₆などが挙げられる。このガスを用いて2～5分の長時間処理を行う場合の灰化処理温度は15～80℃程度であるが、作業上2～5秒間の短時間処理を行う場合の灰化処理温度は150～180℃程度である。温度が低すぎると灰化が十分に進行しないおそれがあり、温度が高すぎるとタングステンなどの金属配線が腐食することがある。

【0027】次に、この酸素プラズマにより灰化処理したものに對し、前記本発明の洗浄剤を用いて洗浄処理を施し、ヴィアホールや金属配線の指定寸法を維持しながら、ドライエッチング処理の際に生成した堆積ポリマーを除去する。洗浄温度及び洗浄時間は、堆積ポリマーの状態や加工される材料の種類などに応じて適宜選定されるが、洗浄温度は通常、常温、例えば18～30℃程度で充分であり、また、堆積ポリマーの除去速度が遅すぎる場合は、40℃程度まで加温して洗浄処理してもよ

い。洗浄時間は、堆積ポリマーの状態や加工される材料の種類及び洗浄温度などに応じて適宜選定される。

【0028】堆積ポリマーを除去する洗浄方法としては、本発明の洗浄剤に、被処理半導体基板を浸漬する方法が最も簡便で、一度に多量の基板を処理することが可能である。この他、枚葉処理方法として該基板に回転を加えながら、洗浄剤をシャワー状に噴霧、吐出又は連続的あるいは間欠的に滴下する洗浄方法などが用いられる。洗浄後は浸漬方法、枚葉処理方法のいずれの場合も常温超純水（脱イオン水、DIW（De-Ionized Water））によるすすぎを行い、乾燥を経て終了する。この洗浄処理により、従来除去が困難であったヴィアホール内部およびその周辺、あるいは金属配線の側壁部などに生成付着した堆積ポリマーが容易に除去され、しかも、金属膜や絶縁膜が腐食されることがない。第1の態様においては、このようにして清浄化されたヴィアホールを介して、絶縁膜の下層に配線用に形成される金属配線と前記絶縁膜の上層に形成される金属配線とを接続することにより、所望の半導体素子が得られる。一方、第2の態様においては、このようにして金属配線を清浄化したのち、例えば層間絶縁膜などを形成することにより、所望の半導体素子が得られる。

【0029】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

図1はこの実施例における半導体素子の製造工程の説明図である。(a)は、層間絶縁膜（ノンドープCVD酸化膜）5の上の下層金属配線層となるチタン膜4、窒化チタン膜1a、タングステン膜3、アルミニウム・銅合金膜2、窒化チタン膜（反射防止膜）1bを順次形成させた後、第2層間絶縁膜となるTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、無機性素材SOG層（平坦化用）9、さらにTEOS（テトラエトキシシラン）層8bを順次形成させた構造を示す。(b)は、上記(a)の膜形成の後、第2層間絶縁膜における8b上に、ヴィアホール開口加工用のレジストマスク6を形成した時点の断面構造を示す。(c)は、第2層間絶縁膜8a、9、8bにおけるレジストマスク6に覆われていない領域をドライエッチングにより取り除き、さらにマスクになっていたレジストをアッシング及び有機溶剤により洗浄処理した後のヴィアホール10の断面構造を示す。同時にヴィアホール内部および周辺に残存した堆積ポリマー7の状態を示す。

【0030】図1(c)の半導体素子に対して、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム4重量%、五ホウ酸アンモニウム1重量%、ジメチルホルムアミド35重量%、水60重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて、5分間洗浄処理を施したのち、水洗

後、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマーは完全に除去され清浄化された。また、層間絶縁膜であるTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、平坦化に使用された無機性素材SOG層9、アルミニウム・銅合金膜2の表面の腐食はまったく認められず、指定寸法通りに加工形成されたヴィアホール10aが得られた。図2に状態図を示した。

【0031】比較例1

図1(c)の半導体素子に対して、フッ化アンモニウム4重量%、ジメチルホルムアミド55重量%、水41重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて10分間洗浄処理を施した後、水洗、乾燥した。この後走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマーは完全に除去され清浄化は行われたが、同時に、層間絶縁膜であるTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、平坦化に使用された無機性素材SOG層9及びアルミニウム・銅合金膜2が、洗浄剤により浸食され、ヴィアホールの形状が10bの如く異常となった。状態図を図3に示した。

【0032】実施例2

図4はこの実施例における半導体素子の製造工程の説明図である。(a)は、層間絶縁膜（ノンドープCVD酸化膜）5の上の下層金属配線層となるチタン膜4、窒化チタン膜1a、タングステン膜3、アルミニウム・銅合金膜2、窒化チタン膜（反射防止膜）1bを順次形成させた後、第2層間絶縁膜となるTEOS（テトラエトキシシラン）層8aを形成させた構造を示す。(b)は、上記(a)の膜形成の後、第2層間絶縁膜となるTEOS層8a上に、ヴィアホール開口加工用のレジストマスク6を形成した時点の断面構造を示す。(c)は、第2層間絶縁膜TEOS（テトラエトキシシラン）層8a上のレジストマスク6に覆われていない領域をドライエッチングにより取り除き、さらにドライエッチング後、マスクになっていたレジストをアッシング及び有機溶剤により洗浄処理した後のヴィアホール10の断面構造を示す。同時にヴィアホール内部及び周辺に残存した堆積ポリマー7の状態を示す。図4(c)の半導体素子に対して、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム5重量%、五ホウ酸アンモニウム1.5重量%、ジメチルホルムアミド35重量%、水58.5重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて5分間洗浄処理を施した後、水洗、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマーは完全に除去され清浄化された。また、第2層絶縁膜TEOS層8a、及びアルミニウム・銅合金膜2の腐食はまったく認められず、指定寸法通りに加工形成されたヴィアホール10aが得られた。状態図を図5に示した。

【0033】比較例2

図4(c)の半導体素子に対して、フッ化アンモニウム

5重量%、ジメチルホルムアミド35重量%、水60重量%からなる洗浄剤を用いて、23℃にて10分間洗浄処理を施した後、水洗後、乾燥した。この後走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を施した結果、堆積ポリマーは完全に除去され清浄化は行われたが、第2層絶縁膜のTEOS（テトラエトキシシラン）層8a及びアルミニウム・銅合金膜2が洗浄剤により浸食され、ビアホール形状が10bの如く異常となった。状態図を図6に示した。

【0034】実施例3

図7はこの実施例における半導体素子の製造工程の説明図である。（a）は、層間絶縁膜（ノンドープCVD酸化膜）5の上に金属配線層となるチタン膜4、窒化チタン膜1a、タングステン膜3、アルミニウム・銅合金膜2、窒化チタン膜1bを順次形成させた構造を示す。

（b）は、上記（a）の膜形成の後、反射防止膜となる窒化チタン膜1bの上に、金属配線加工用のレジストマスク6を形成した時点の断面構造を示す。（c）は、窒化チタン膜1b上のレジストマスク6に覆われていない領域をドライエッチングにより取り除いた金属配線層加工後の断面構造状態を示す。この時点ですでに堆積ポリマー7は生成している。（d）は、上記（c）の処理後、マスクになっていたレジストをアッシング及び有機溶剤により洗浄処理した後の金属配線層の断面構造を示す。この処理法では金属配線層側壁に残存した堆積ポリマー7は除去されていない状態を示す。図7（d）の半導体素子に対して、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム4重量%、五ホウ酸アンモニウム2重量%、ジメチルアセトアミド50重量%、水44重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて5分間洗浄処理を施した後、水洗、乾燥した。この後電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマーは完全に除去され、さらに各形成膜の浸食は認められず指定寸法通りに加工形成された金属配線が得られた。状態図を図7

（e）に示した。

【0035】実施例4

図8は、この実施例における半導体素子の製造工程の説明図である。（a）は、層間絶縁膜（ノンドープCVD酸化膜）5の上に金属配線層となるチタン膜4、窒化チタン膜1a、タングステン膜3を順次形成させた構造を示す。（b）は、上記（a）の膜形成の後、タングステン膜3の上に、金属配線加工用のレジストマスク6を形成した時点の断面構造を示す。（c）は、タングステン膜3上のレジストマスク6に覆われていない領域をドライエッチングにより取り除いた金属配線加工直後の断面構造状態を示す。この時点ですでに堆積ポリマー7は生成している。（d）は、上記（c）の処理後、マスクになっていたレジストをアッシング及び有機溶剤により洗浄処理をした後の金属配線層の断面構造を示す。この処理方法では金属配線層側壁に残存した堆積ポリマー7は

除去されていない状態を示す。

【0036】図8（d）の半導体素子に対して、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム8重量%、五ホウ酸アンモニウム1重量%、ジメチルホルムアミド40重量%、水51重量%からなる洗浄剤を用い、23℃で10分間洗浄処理を施した後、水洗、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマーは完全に除去され、さらに各形成膜の浸食は認められず、指定寸法通りに加工形成された金属配線が得られた。状態図を図8（e）に示した。

実施例5

図1（c）における半導体素子に対して、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム4重量%、五ホウ酸アンモニウム1重量%、テトラメチルアンモニウムギ酸塩5重量%、ジメチルホルムアミド35重量%、水55重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて10分間洗浄処理を施したのち、水洗後、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマーは完全に除去され、清浄化された。またTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、SOG層9、アルミニウム・銅合金膜2の表面の腐食は全く認められず、指定寸法通りに加工形成されたビアホールが得られた。

【0037】比較例3

図1（c）における半導体素子に対して、フッ化アンモニウム4重量%、テトラメチルアンモニウムギ酸塩5重量%、ジメチルホルムアミド35重量%、水56重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて10分間洗浄処理を施したのち、水洗後、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマーは完全に除去され、清浄化された。またTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、特に無機性素材SOG層9が洗浄剤により浸食された。

実施例6

図1（c）における半導体素子に対して、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム4重量%、五ホウ酸アンモニウム1重量%、酢酸アンモニウム5重量%、ジメチルホルムアミド35重量%、水55重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて10分間洗浄処理を施したのち、水洗後、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマーは完全に除去され、清浄化された。またTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、無機性素材SOG層9、アルミニウム・銅合金膜2の表面の腐食は全く認められず、指定寸法通りに加工形成されたビアホールが得られた。

【0038】実施例7

図1（c）における半導体素子を用いて、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム1重量%、五ホウ酸アンモニウム0.1重量%、酢酸アンモニウム

ウム10重量%、ジメチルホルムアミド40重量%、水48.9重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて10分間洗浄処理を施したのち、水洗後、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマー7は完全に除去され、清浄化された。またTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、SOG層9、アルミニウム・銅合金膜2の表面の腐食は全く認められず、指定寸法通りに加工形成されたヴィアホールが得られた。

【0039】実施例8

図1（c）における半導体素子を用いて、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム4重量%、五ホウ酸アンモニウム1重量%、ジメチルホルムアミド35重量%、ノニオン系界面活性剤（EP-120A、第一工業製薬製）0.05重量%、水59.95重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて3分間洗浄処理を施したのち、水洗後、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマー7は完全に除去され、清浄化された。またTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、SOG層9、アルミニウム・銅合金膜2の表面の腐食は全く認められず、指定寸法通りに加工形成されたヴィアホールが得られた。

【0040】実施例9

図1（c）における半導体素子を用いて、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム2重量%、ホウ酸テトラメチルアンモニウム1重量%、ジメチルアセトアミド70重量%、水27重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて5分間洗浄処理を行ったのち、水洗後、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマー7は完全に除去され、清浄化された。またTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、SOG層9、アルミニウム・銅合金膜2の表面の腐食は全く認められず、指定寸法通りに加工形成されたヴィアホールが得られた。

【0041】実施例10

図1（c）における半導体素子を用いて、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム2重量%、ホウ酸テトラメチルアンモニウム1重量%、ジメチルアセトアミド70重量%、ノニオン系界面活性剤（EP-120A、第一工業製薬製）0.05重量%、水26.95重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて3分間洗浄処理を行ったのち、水洗後、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマー7は完全に除去され、清浄化された。またTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、SOG層9、アルミニウム・銅合金膜2の表面の腐食は全く認められず、指定寸法通りに加工形成されたヴィアホールが得られた。

【0042】比較例4

図1（c）における半導体素子を用いて、本発明の半導

体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム4重量%、酢酸アンモニウム5重量%、ジメチルホルムアミド35重量%、水56重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて10分間洗浄処理を施した後、水洗後、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマー7は完全に除去され、清浄化されたが、TEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、特に無機性素材SOG層9が洗浄剤により浸食された。

【0043】

【発明の効果】本発明の洗浄剤を使用することにより、ドライエッチング時に用いるエッチングガスとレジストマスク及び被加工層によりヴィアホール内部や周辺に生成付着した堆積ポリマーを指定のヴィアホール寸法を維持しつつ、除去することができる。また、金属配線をドライエッチングにより加工形成する場合にその側壁に生成付着する堆積ポリマーも、金属配線素材その他の形成膜を腐食することなく除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における半導体素子の製造工程の説明図である。

【図2】実施例1において、ヴィアホールが形成された状態図である。

【図3】比較例1において、ヴィアホールが形成された状態図である。

【図4】実施例2における半導体素子の製造工程の説明図である。

【図5】実施例2において、ヴィアホールが形成された状態図である。

【図6】比較例2において、ヴィアホールが形成された状態図である。

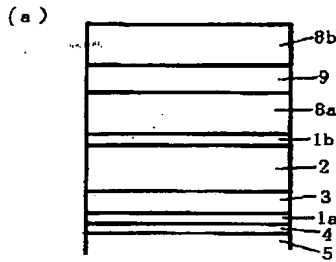
【図7】実施例3における半導体素子の製造工程の説明図である。

【図8】実施例4における半導体素子の製造工程の説明図である。

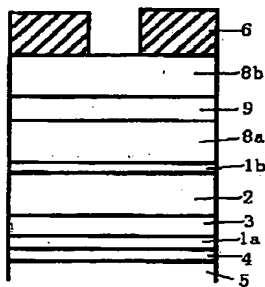
【符号の説明】

- 1a：窒化チタン膜
- 1b：窒化チタン膜（反射防止膜）
- 2：アルミニウム・銅合金膜
- 3：タングステン膜
- 4：チタン膜
- 5：層間絶縁膜（ノンドープCVD酸化膜）
- 6：レジストマスク
- 7：堆積ポリマー
- 8a：TEOS層
- 8b：TEOS層
- 9：SOG層
- 10：堆積ポリマー付着ヴィアホール
- 10a：洗浄後のヴィアホール
- 10b：洗浄後のヴィアホール

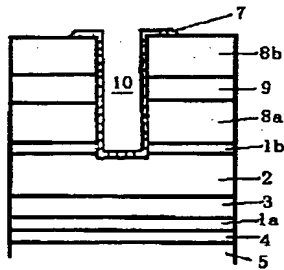
【図 1】



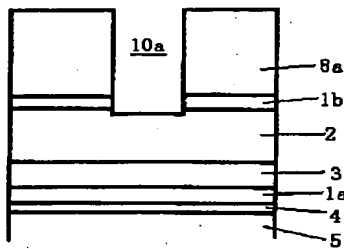
(b)



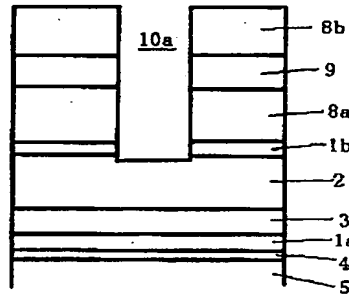
(c)



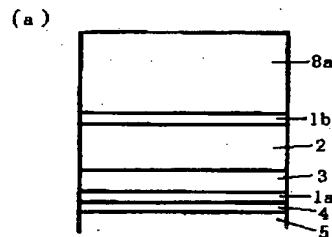
【図 5】



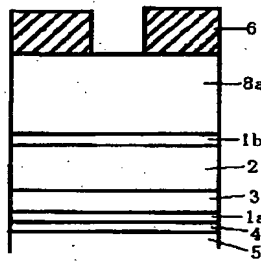
【図 2】



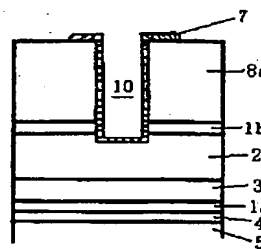
【図 4】



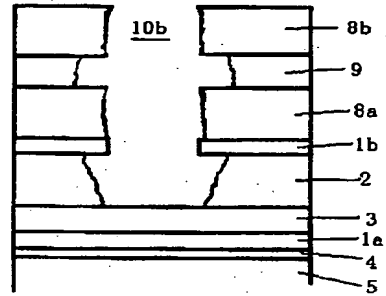
(b)



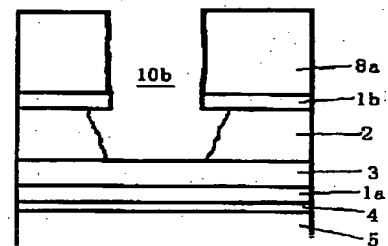
(c)



【図 3】

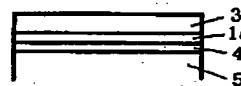


【図 6】

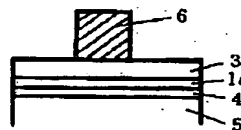


【図 8】

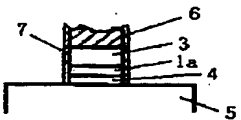
(a)



(b)



(c)



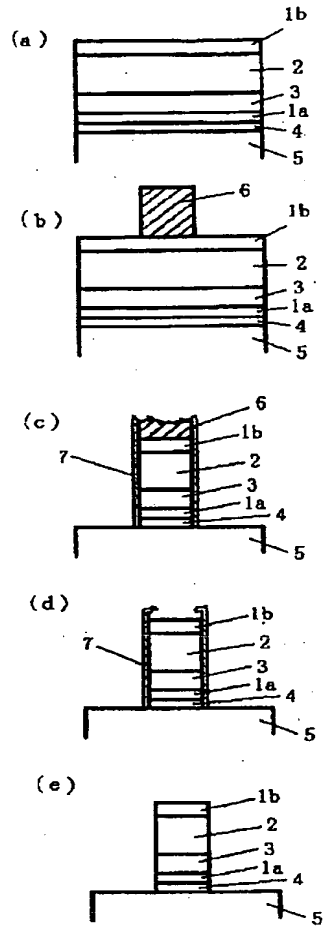
(d)



(e)



【図 7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

H O 1 L 21/304
21/3213

6 4 7

H O 1 L 21/302
21/88N
C

(72) 発明者 松井 剛

茨城県稲敷郡美浦村木原2350 日本テキサ
ス・インスツルメンツ株式会社超 L S I 技
術開発センター内

(72) 発明者 丹生谷 貴行

茨城県稲敷郡美浦村木原2350 日本テキサ
ス・インスツルメンツ株式会社超 L S I 技
術開発センター内

(72) 発明者 青山 哲男

新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱
瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(72) 発明者 丸山 岳人

新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱
瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(72) 発明者 刈田 哲也

新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱
瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(72) 発明者 安倍 幸次郎

新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱
瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(72) 発明者 石原 福三郎

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

(72) 発明者 外赤 隆二

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内